



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 04 882 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 01 J 20/20
B 01 J 20/30
B 01 D 53/02
C 01 B 31/14
B 01 J 20/34

⑳ Aktenzeichen: 101 04 882.3
㉔ Anmeldetag: 1. 2. 2001
㉕ Offenlegungstag: 14. 8. 2002

DE 101 04 882 A 1

⑦① Anmelder:
Helsa-Werke Helmut Sandler GmbH & Co. KG,
95482 Gefrees, DE

⑦④ Vertreter:
LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ & SEGETH, 90409
Nürnberg

⑦② Erfinder:
Wolff, Thomas, Dr., 95213 Münchberg, DE;
Vieweger, Georg, 88682 Salem, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 197 52 593 A1
DE 42 25 272 A1
US 45 18 704
EP 04 92 081 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Aktivkohleformkörper sowie dessen Verwendung
⑤⑦ Vorgeschlagen wird ein Aktivkohleformkörper, insbesondere in Wabenform und zur Verwendung als Adsorptionsfilter, erhältlich aus einer Mischung, die Aktivkohle, Wasser, Novolakpulver, Ton, Celluloseether, Flüssigstärke, Wachs, Polyacrylamid und Seife enthält, durch gründliches Mischen der Bestandteile, Extrudieren der Mischung zu einem monolithischen Formkörper und Zuschneiden desselben, Trocknen des Formkörpers und Pyrolyse desselben.

DE 101 04 882 A 1

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Aktivkohleformkörper, insbesondere in Wabenform und zur Verwendung als Adsorptionsfilter.

[0002] Im Bereich der Kabinenluftfiltration in Kraftfahrzeugen werden die Anforderungen an Geruchsfiltersysteme immer anspruchsvoller. Der zur Verfügung stehende Bauraum wird immer kleiner und die Filtrationseigenschaften sollen besser werden und das bei möglichst weiterer Reduzierung des Luftwiderstandes des Filters. Zusätzlich besteht das Problem, daß die heute eingesetzten passiven Systeme nur als reine Geruchsfiltersysteme angesehen werden können. Schadstoffe wie Benzol und Toluol werden über die Standzeit des Filters in diesem angereichert und ab einem gewissen Beladungszustand wieder abgegeben. Diesen unerwünschten Nebeneffekt kann man innerhalb des Einsatzzeitraumes eines solchen Filters vermeiden, indem man die Menge an eingesetzten Sorbenzien erhöht. Dies führt zwangsweise zu einer Erhöhung des notwendigen Bauraumes oder zu einer Erhöhung des Luftwiderstandes. Beides ist für Neuentwicklungen für Kraftfahrzeuge absolut unerwünscht und größtenteils auch technisch bei den heutigen Klimaanlageanlagen nicht realisierbar. Eine andere Alternative wäre der frühzeitige Austausch eines derartigen Filters, was jedoch sehr kostenintensiv ist und zudem besonders zeitintensiv, da der Austausch eines derartigen Filters in der Regel in einer Fachwerkstatt zu erfolgen hat.

[0003] Ein ähnliches Problem ergibt sich im Bereich der Tankentlüftungssysteme für Kraftfahrzeuge. Der zur Verfügung stehende Bauraum wird immer kleiner, die Anforderungen an die Filtersysteme werden aus ökologischen Gründen aber immer größer. Bisher ist eine Reduzierung der aus einem Tank emittierten dampfförmigen Kraftstoffe durch den Einsatz zusätzlicher Aktivkohle realisiert worden. Da nur begrenzter Bauraum zur Verfügung steht, kann dieser Lösungsweg nicht mehr allzu lange beschritten werden. Dies gilt insbesondere wenn die zulässige Menge des innerhalb von 24 Stunden in die Umwelt gelangenden Kraftstoffs auf ca. 20% des bisher realisierten Wertes reduziert werden muß, wie dies z. B. in Kalifornien ab dem Jahr 2001 gefordert ist.

[0004] Zur Erfüllung der vorstehend genannten Anforderungen sind bereits vielfältige Anstrengungen unternommen worden. Dabei besteht in der Fachwelt Einigkeit darüber, daß diese technischen Probleme nur mit Adsorptionsfiltern in Wabenform, d. h. mit Adsorptionsfiltern von sogenannter Honeycomb-Struktur zufriedenstellend erfüllt werden können, da die Wabengeometrie den Vorteil einer hohen Oberfläche für den Kontakt mit einem durchströmenden Fluid bietet sowie nur einen geringen Druckabfall an dem Filter.

[0005] Es sind daher verschiedene Verfahrensweisen vorgeschlagen worden, um derartige Aktivkohleformkörper mit Honeycomb-Struktur herzustellen. Aus der US 4,399,052 und der US 5,820,967 sind jeweils Honeycomb-Strukturen bekannt, bei denen ein Ausgangsmaterial extrudiert und anschließend pyrolysiert wird. Das Ausgangsmaterial ist dabei eine Mischung von verschiedenen Bestandteilen, wobei aber Aktivkohle in dem Ausgangsmaterial nicht enthalten ist. Die offenbarten Honeycombs besitzen zwar eine gute Abriebfestigkeit und Härte sowie eine geeignete elektrische Leitfähigkeit für eine entsprechende Regeneration, mit den zur Herstellung offenbarten Harzen ist aber die für eine Tankentlüftung anzustrebende mesoporöse Adsorberstruktur nicht herstellbar.

[0006] Gemäß US-Patent 5,515,063 wird die Herstellung eines Aktivkohleformkörpers unter Verzicht auf ein Extrusionsverfahren vorgeschlagen. Hierbei werden die Kanäle in

dem Aktivkohleformkörper durch ein kanalbildendes Material gebildet. Unter Pyrolysebedingungen verflüchtigt sich das kanalbildende Material zumindest teilweise und läßt die Kanäle der Wabenstruktur zurück.

[0007] Die US-Patente 6,097,011 und 4,518,704 offenbaren Aktivkohleformkörper, bei denen Aktivkohle auf ein keramisches Gerüst aufgebracht ist. D. h. die Stabilität wird durch den keramischen Grundkörper sichergestellt, wobei jedoch das Adsorptionsvermögen beschränkt ist, weil der Gesamtanteil an Aktivkohle in diesen Aktivkohleformkörpern relativ gering ist.

[0008] Aus der EP 0 492 081 ist eine Honeycomb-Struktur bekannt, die unter Vermeidung eines Sinterns bei erhöhten Temperaturen hergestellt wird. Bei der Herstellung der vorgeschlagenen Honeycomb-Struktur wird daher auf Ton oder ähnliche Materialien als Ausgangsmaterial verzichtet, da zur Ausbildung einer keramischen Stützstruktur höhere Temperaturen erforderlich wären. Andererseits ist der Einsatz höherer Temperaturen zur Verarbeitung des offenbarten Grünkörpers nicht möglich, da dies zu Rissen und Sprüngen in der offenbarten Honeycomb-Struktur führt.

[0009] Schließlich ist aus der US 5,914,294 ein monolithischer Aktivkohleformkörper bekannt, bei dem außer Methylcellulose im Grunde keine organischen Bestandteile in der verwendeten Ausgangsmischung enthalten sind. Dies erfordert nachteiligerweise jedoch relativ hohe Brenntemperaturen zur Herstellung der Honeycomb-Struktur.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher einen Aktivkohleformkörper bereitzustellen, der insbesondere in Wabenform herstellbar und als Adsorptionsfilter verwendbar ist. Dabei soll der Stand der Technik zumindest um einen weiteren Aktivkohleformkörper bereichert werden. Die Verwendung des Aktivkohleformkörpers ist ebenso Gegenstand der vorliegenden Erfindung wie ein Verfahren zur Regeneration desselben.

[0011] Diese Aufgabe wird durch einen Aktivkohleformkörper gemäß beigefügtem Anspruch 1 gelöst, wobei die Ansprüche 2 bis 12 vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Aktivkohleformkörpers betreffen. Die vorliegende Aufgabe wird ferner durch die Verwendung gemäß Anspruch 13 und die Verfahren gemäß der Ansprüche 14 bis 16 gelöst.

[0012] Der erfindungsgemäße Aktivkohleformkörper besitzt nach der Pyrolyse einen vorteilhaft hohen Aktivkohleanteil von mehr als 70 Gew.-%, was zu überzeugenden Leistungsdaten führt. Besonders überraschend ist auch die besonders gute elektrische Leitfähigkeit des erfindungsgemäßen Aktivkohlekörpers, der eine Regeneration eines als Adsorptionsfilters verwendeten Aktivkohleformkörpers durch Anlegen einer elektrischen Spannung möglich macht. Der spezifische Durchgangswiderstand des erfindungsgemäßen Aktivkohleformkörpers beträgt, bezogen auf einen Würfel mit der Kantenlänge von 1 cm und gemessen zwischen zwei gegenüberliegenden Seitenflächen, zwischen 0,1 und 5 Ω cm bei 23°C.

[0013] Die Mischung der Ausgangsmaterialien, aus denen der sogenannte Grünkörper hergestellt wird, enthält 30 bis 40 Gew.-% Aktivkohle, bevorzugt 32 bis 38 Gew.-% und besonders bevorzugt 34 bis 37 Gew.-%. Die Aktivkohle ist im Grunde das Hauptadsorptionsmittel in dem erfindungsgemäßen Aktivkohlekörper. Daher ist man bestrebt deren Anteil in der Ausgangsmischung so groß wie möglich zu halten. Weiterhin kann durch Verwendung einer definierten Aktivkohle, d. h. einer Aktivkohle mit einer bestimmten Porengröße und einer bestimmten Porengrößenverteilung bereits eine Voreinstellung in Bezug auf das spätere Einsatzgebiet vorgenommen werden. Um jedoch eine wirtschaftliche Verarbeitung und ein stabiles Endprodukt sicherstellen zu

können, ist jedoch die Zugabe von anderen Hilfsstoffen erforderlich. Hierbei ist dem Fachmann geläufig, daß Aktivkohle alleine und insbesondere ohne Verwendung irgendwelcher Bindemittel und anderer Hilfsstoffe praktisch nicht zu extrudieren ist und auch von unzureichender Formstabilität. Erfindungsgemäß beträgt der Anteil der Aktivkohle an der Ausgangsmischung 30 bis 40 Gew.-%. Bei einem Anteil im Bereich zwischen 32 bis 38 Gew.-% Aktivkohle an der Mischung der Ausgangsbestandteile ergibt sich insgesamt ein gutes Adsorptionsvermögen bei guten Produkteigenschaften, hinsichtlich z. B. Stabilität und elektrischer Leitfähigkeit und bei einem Anteil von 34 bis 37 Gew.-% Aktivkohle an der Mischung der Ausgangsbestandteile ist ein derzeit als optimal angesehenes Produkt erhältlich, das die an einen Adsorptionsfilter gestellten Anforderungen erfüllt, wobei gleichzeitig die Mischung der Ausgangsbestandteile besonders gut zu verarbeiten ist.

[0014] Das in der Ausgangsmischung enthaltene Wasser soll die Fließfähigkeit und die Extrudierbarkeit der Mischung der Ausgangsbestandteile sicherstellen. Es ist allgemein in der Ausgangsmischung in einem Anteil von 23 bis 34 Gew.-% enthalten, bevorzugt in einem Anteil von 25 bis 32 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Anteil von 27 bis 31 Gew.-%.

[0015] Bei dem erfindungsgemäß als Bindemittel eingesetzten Novolak handelt es sich um ein pulverförmiges, zum Teil vernetztes Phenolformaldehydharz, das einen Schmelzpunkt zwischen 80 und 160°C aufweist, insbesondere zwischen 100 und 140°C. Das Novolakpulver ist in einem Anteil von 5 bis 14 Gew.-% in der Ausgangsmischung enthalten, bevorzugt in einem Anteil von 10 bis 13 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Anteil von 11 bis 12 Gew.-%. Flüssige Phenolformaldehydharze, Resole, benetzen die eingesetzte Aktivkohle vollständig und dringen zum Teil tief in die vorhandenen Poren ein, weshalb erfindungsgemäß pulverförmige Novolake verwendet werden. Eine besonders geringe Benetzung der Aktivkohle erreicht man dabei durch Verwendung eines Novolaks mit hohem Vernetzungsgrad.

[0016] Ton ist erfindungsgemäß in einem Anteil zwischen 5 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 25 Gew.-% und, besonders bevorzugt, zwischen 5 und 10 Gew.-% in der Ausgangsmischung enthalten und dient als Füllstoff zur Härtebildung und, aufgrund seiner plättchenförmigen Struktur, gleichzeitig auch als Extrusionshilfsmittel. Dabei ist durch eine Erhöhung des Tonanteils eine größere Festigkeit des Aktivkohleformkörpers realisierbar, was jedoch wegen des im Verhältnis geringeren Aktivkohlenanteils zu einer geringeren Adsorptionskapazität des Aktivkohleformkörpers führt. Der beigefügte Celluloseether trägt zur Grünstabilität bei und homogenisiert die Mischung aus Aktivkohle, Novolak und Ton, indem er eine Separation dieser Bestandteile aufgrund von unterschiedlichen Dichten verhindert oder zumindest ausreichend verlangsamt. Celluloseether ist daher in der Ausgangsmischung in einem Anteil von 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten, bevorzugt in einem Anteil von 1 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Anteil von 2 bis 3 Gew.-%.

[0017] Die erfindungsgemäß in der Ausgangsmischung enthaltene Flüssigstärke, bildet beim Trocknen des aus der Ausgangsmischung hergestellten Formkörpers ein stabiles Gerüst und ist damit von besonderer Bedeutung für die Formstabilität des Grünlings. Erfindungsgemäß ist die Flüssigstärke in der Ausgangsmischung in einem Anteil von 5 bis 10 Gew.-% enthalten, bevorzugt in einem Anteil von 6 bis 9 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Anteil von 7 bis 8 Gew.-%.

[0018] Das in der erfindungsgemäßen Ausgangsmischung enthaltene Wachs unterstützt die Formbildung und ist in ei-

nem Anteil von 2 bis 8 Gew.-% in der Ausgangsmischung enthalten, bevorzugt in einem Anteil von 3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Anteil von 4 bis 5 Gew.-%.

[0019] Polyacrylamid ist ebenfalls ein Bindemittel, das zur Grünstabilität beiträgt und ist in der erfindungsgemäßen Ausgangsmischung in einem Anteil von 0,2 bis 1,2 Gew.-% enthalten, bevorzugt in einem Anteil von 0,3 bis 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Anteil von 0,5 bis 0,9 Gew.-%.

[0020] Schließlich ist erfindungsgemäß Seife in der Ausgangsmischung enthalten, die ebenfalls als Extrusionshilfsmittel dient. Sie ist in einem Anteil von 1,0 bis 2,5, bevorzugt in einem Anteil von 1,2 bis 2,0 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Anteil von 1,5 bis 1,7 Gew.-% in der Ausgangsmischung enthalten.

[0021] In einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung sind 10 bis 50 Gew.-% des Seifenanteils der Ausgangsmischung durch Graphit ersetzt. Weil der Graphit im Gegensatz zu der Seife nicht in die Poren der Aktivkohle eindringt, werden in dieser Ausführungsform Endprodukte mit größeren Oberflächen erreicht.

[0022] Bei einer anderen vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist anstelle von Aktivkohle und Novolakpulver ein sulfoniertes und zuvor mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol in der Ausgangsmischung enthalten.

[0023] Die Herstellung eines derartigen Sulfonierungsproduktes ist z. B. in der DE 197 52 593 und in der DE 199 30 732 beschrieben. Die in den genannten Dokumenten offenbarten Sulfonierungsprodukte werden bevorzugt in dieser Ausführungsform anstelle von Aktivkohle und Novolakpulver eingesetzt.

[0024] Bei der Anwendung der in den vorgenannten Dokumenten aus dem Stand der Technik zur Herstellung von Aktivkohle aus den Sulfonierungsprodukten angegebenen Pyrolysebedingungen lassen sich besonders vorteilhaft Aktivkohleformkörper herstellen, die insbesondere in ihrer Porenstruktur und Oberfläche auf den entsprechenden Anwendungsfall abstimmbare sind.

[0025] Zur weiteren Erhöhung der Festigkeit des Formkörpers können, bezogen auf die Gesamtmasse der vorstehend beschriebenen Bestandteile der Ausgangsmischung, noch 1 bis 15 Gew.-% an Glasfasern zu der Ausgangsmischung gegeben werden.

[0026] Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Aktivkohleformkörpers wird zunächst die Aktivkohle mit dem Novolakpulver gemischt und anschließend Ton hinzugegeben und weiter gemischt. In der alternativen Ausgestaltung, bei der das Sulfonierungsprodukt eines mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrols anstelle von Aktivkohle und Novolakpulver eingesetzt wird, wird das Sulfonierungsprodukt mit Ton gemischt. Hierzu wird eine Mischung aus Wasser und Celluloseether gegeben und weiter gemischt, wobei anschließend die Zugabe der restlichen Bestandteile unter weiterem Mischen erfolgt. Das Mischen wird dabei jeweils soweit fortgeführt, daß die Mischung zu dem jeweiligen Zeitpunkt von hinreichender Homogenität ist.

[0027] Nach dem Bilden eines Formkörpers, insbesondere durch Extrudieren der wie oben beschrieben hergestellten Ausgangsmischung wird der Formkörper getrocknet. Hierzu stehen dem Fachmann viele unterschiedliche Verfahren zur Verfügung, wie z. B. Gefriertrocknen oder Trocknen unter Einsatz von Infrarotstrahlen. Bevorzugt ist es jedoch, wenn der aus der Ausgangsmischung hergestellte Formkörper in einem Umluftofen bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C oder mittels Mikrowellentechnik getrocknet wird. Mit diesen beiden Verfahren ist sichergestellt, daß eine schnelle und gleichmäßige Trocknung erfolgt. Bei dem Ein-

satz von Mikrowellentechnik kann die Trocknungszeit sehr kurz gehalten werden, wobei eine Trockenzeit von einer Minute problemlos realisierbar ist, ohne daß hierdurch in dem Formkörper bzw. in dem Grünling Risse oder Sprünge entstehen.

[0028] Nach dem Trocknen erfolgt die Pyrolyse des Grünlings, die im wesentlichen zur Carbonisierung des eingesetzten Novolakharzes dient. Dies geschieht bei einer Temperatur im Bereich von 650°C bis 800°C unter Stickstoffatmosphäre. Hierbei werden natürlich die Zusatzkomponenten wie das Wachs, die Seife, der Celluloseether und die Stärke ebenfalls carbonisiert, wobei aber nur von der Stärke und dem Celluloseether ein Kohlenstoffgerüst im erfindungsgemäßen Aktivkohleformkörper verbleibt.

[0029] Bevorzugt wird die Temperatur bei der Pyrolyse bis zum Erreichen der Endtemperatur mit einer Aufheizrate von 5 K/Min. erhöht und die erreichte Endtemperatur dann für 5 bis 30 Min. gehalten. Im Anschluß an die Pyrolyse kann optional noch eine Aktivierung erfolgen, wodurch eine Zusatzaktivierung des carbonisierten Novolaks möglich ist und sich die aktive Oberfläche, bezogen auf den gesamten Filter, um etwa 20% vergrößern läßt.

[0030] Eine derartige Pyrolyse ist auch bevorzugt, wenn wie zuvor beschrieben ein Sulfonierungsprodukt anstelle von Aktivkohle und Novolak in der Ausgangsmischung eingesetzt wird.

[0031] Grundsätzlich sind dem Fachmann Aktivierungsbedingungen für die Aktivierung von Aktivkohle geläufig und es ist daher bevorzugt die Aktivierung bei einer Temperatur von 700 und 950°C durchzuführen, wobei der Aktivierungsatmosphäre 25 bis 35 Vol.-% Wasserdampf zudosiert sind.

[0032] Ein wie vorstehend beschriebener Aktivkohleformkörper, insbesondere einer in Wabenform, wird aufgrund seiner besonderen Eigenschaften bevorzugt als Adsorptionsfilter eingesetzt. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung sind an dem Aktivkohleformkörper elektrische Kontaktelemente voneinander beabstandet, insbesondere einander gegenüber angeordnet. Über diese Kontaktelemente ist es möglich einen Strom anzulegen, der aufgrund des Widerstands des Aktivkohleformkörpers zur Erwärmung desselben führt, die bei Zufuhr eines entsprechenden Luftstroms zu einer Desorption von zuvor adsorbierten Stoffen führt. Hierbei wird eine Spannung angelegt, die bevorzugt nach Überschreiten der Maximalkonzentration einer adsorbierten Substanz in dem Desorptionsluftstrom wieder abgeschaltet wird. Hierdurch ist eine schnelle und weitestgehende Desorption realisierbar.

[0033] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen und im Vergleich zu herkömmlichen Filtern aus dem Stand der Technik unter Bezugnahme auf die beigelegten Figuren näher erläutert, wobei die Beispiele ausschließlich zum besseren Verständnis der Erfindung und nicht zur Beschränkung derselben dienen sollen. Es zeigen:

[0034] Fig. 1 zeigt in einem Diagramm das Durchbruchverhalten eines erfindungsgemäßen Aktivkohleformkörpers im Vergleich zu einem Filtermaterial aus dem Stand der Technik,

[0035] Fig. 2 zeigt ein weiteres Diagramm für das Durchbruchverhalten der erfindungsgemäß hergestellten Aktivkohleformkörper im Vergleich zu einem Filtermaterial aus dem Stand der Technik,

[0036] Fig. 3 zeigt ein Diagramm des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens eines erfindungsgemäßen Aktivkohleformkörpers,

[0037] Fig. 4 zeigt ein weiteres Diagramm zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten,

[0038] Fig. 5 zeigt die Positionierung von Temperatursen-

soren, mit denen der Temperaturverlauf bei der Regenerierung des erfindungsgemäßen Aktivkohleformkörpers gemessen wurde, und

[0039] Fig. 6 zeigt den Temperaturverlauf bei der Regenerierung des erfindungsgemäßen Aktivkohleformkörpers an den verschiedenen Meßstellen,

[0040] Fig. 7 zeigt den Temperaturverlauf auf der Mitte der Abströmseite des erfindungsgemäßen Aktivkohleformkörpers in Abhängigkeit von der Anströmgeschwindigkeit für zwei unterschiedliche Heizleistungen.

[0041] Zunächst wurde eine Ausgangsmischung mit einem Anteil Aktivkohle von 35,3 Gew.-%, Wasser 28,7 Gew.-%, Novolakpulver 11,7 Gew.-%, Ton 7,9 Gew.-%, Celluloseether 2,3 Gew.-%, Flüssigstärke 7,3 Gew.-%, Wachs, 4,5 Gew.-%, Polyacrylamid 0,7 Gew.-% und Seife 1,6 Gew.-% durch gründliches Mischen hergestellt. Als Aktivkohle wurde dabei eine Aktivkohle auf Kokosnußbasis mit einer aktiven Oberflächen von 1400 m²/g benutzt. Der verwendete Novolak wurde von der Firma Bakelite bezogen. Die Ausgangsmischung wurde durch einen Extruder mit entsprechendem Mundstück zu einem Formkörper mit Wabenstruktur extrudiert und in einem Mikrowellenofen innerhalb von 1 Minute getrocknet. Auf diese Weise wurden zwei unterschiedliche Aktivkohleformkörper mit jeweils 62 Zellen/cm² (400 cpsi) und 93 Zellen/cm² (600 cpsi) hergestellt. Diese Muster besaßen eine Querschnittsfläche von 20,4 cm² und eine Tiefe von 4,3 cm.

[0042] Diese Aktivkohleformkörper wurden hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften mit einem PU-Schaum verglichen, der mit einem Aktivkohlegranulat ausgerüstet wurde und unter der Bezeichnung *helsatech*® 8126 kommerziell erhältlich ist und in der Serienproduktion von Kraftfahrzeugen eingesetzt wird. Zum Vergleich wurde eine n-Butan-Durchbruchmessung durchgeführt. Die Querschnittsfläche und die Durchströmtefe des *helsatech*® 8126 waren ebenfalls 20,4 cm² und 4,3 cm. Es wurde mit einer Anströmgeschwindigkeit von 0,6 m/Sek. einer Anströmkonzentration von 80 ppmV n-Butan, einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchte von 35% gemessen. Fig. 1 zeigt die Durchbruchkurven des 400-Zellers (62 Zellen/cm²) und des Vergleichsmaterials *helsatech*® 8126.

[0043] Fig. 2 zeigt den Anfangsdurchbruch für das Vergleichsmaterial *helsatech*® 8126, den 400-Zeller (62 Zellen/cm²) und den 600-Zeller (93 Zellen/cm²).

[0044] Aus Fig. 1 ist dabei ersichtlich, daß schon bei der relativ niedrigen Zelldichte von 400 cpsi hinsichtlich der adsorbierten Masse die Leistungsdaten des Vergleichsmaterials erreicht werden. Um jedoch einen vergleichbaren Anfangsdurchbruch wie bei dem Vergleichsmaterial zu erzielen ist eine Zelldichte von 600 cpsi erforderlich, wie es aus Fig. 2 hervorgeht.

[0045] Es ist anzumerken, daß die als Beispiele hergestellten Aktivkohleformkörper einer Pyrolyse bei 750°C unterworfen worden sind. Die erhaltenen Wabenkörper besaßen dabei eine aktive Oberfläche von 800 m²/g. Als Vergleich wurde weiterhin ein Wabenkörper hergestellt, bei dem der Anteil an Novolak auf die Hälfte des in dem voranstehend beschriebenen Beispiel angegebenen Anteils reduziert wurde. Hierdurch erhielt man einen Wabenkörper mit einer aktiven Oberfläche von 1000 m²/g, der jedoch eine deutlich geringere Stabilität besitzt.

[0046] Ebenfalls als Vergleich wurde der Tonanteil der Ausgangsmischung auf 50 Gew.-% erhöht, wobei der Anteil der anderen Bestandteile entsprechend verringert wurde. Der hierdurch erhaltene Wabenkörper besaß zwar eine sehr viel höhere Stabilität als die beispielesgemäßen Wabenkörper, seine aktive Oberfläche betrug jedoch nur 450 m²/g.

[0047] Nach dem gleichen Verfahren wie vorhergehend

beschrieben wurde aus der erfindungsgemäßen Ausgangsmischung ein 400-Zeller für einen Regenerationsversuch hergestellt, der 2,2 cm lang, 2,8 cm breit und 3,6 cm tief war. Der Filter besaß einen Widerstand von 1 Q bei 23°C und 0,7 Q bei 250°C.

[0048] Die Kontaktierung erfolgte über die schmalen Seitenflächen. Hierzu wurde eine Leitfähigkeitspaste auf die Seitenflächen aufgetragen, auf die anschließend vollflächig eine Kupferlitze aufgepreßt wurde. Bei Anlegen einer Spannung von 2,8 V heizt sich der Filter innerhalb von 20 Sekunden auf eine Temperatur von 195°C auf, die mit Hilfe eines IR-Thermometers an der Stirnseitenmitte gemessen wurde. Am Rand, direkt am Kontakt zur Stromzufuhr, d. h. an der Kupferlitze, wurden 165 °C gemessen. Am oberen und unteren Rand sowie an den an die Umgebungsluft grenzenden Seitenwänden wurden 185°C gemessen. Die stärkste Temperaturabsenkung zu den Kontaktflächen hin wird durch die Wärmeleitung hervorgerufen. Diese kann durch geeignete Isolation minimiert werden.

[0049] Der Filter wurde bei einer Anströmgeschwindigkeit von 0,65 m/Sek. mit Toluol beaufschlagt. Die Toluolkonzentration auf der Anströmseite betrug im Mittel 90 ppmV. Die relative Luftfeuchte lag bei 60% und die Temperatur bei 23°C. Fig. 3 zeigt die Konzentrationsverläufe während der Ad- und Desorption, die gegen die Meßzeit aufgetragen sind. Für die Desorption wurde die Strömungsrichtung umgekehrt, eine Anströmgeschwindigkeit von 0,15 m/Sek. eingestellt und eine Spannung von 5 V angelegt. Es stellte sich ein Strom von 6 A ein, der bis zum Erreichen des Maximums der Toluolkonzentration hinter dem Filter auf 7 A anstieg. Die Temperatur direkt am Luftaustritt des Prüflings betrug an der Stelle dieses Maximums 150°C. Die Spannung wurde nach Erreichen des Konzentrationsmaximums wieder auf 0 zurück geregelt.

[0050] In Fig. 4 sind die Stoffmengen an Toluol pro Zeiteinheit, die der Filter während der Adsorption aufgenommen und während der Desorption wieder abgegeben hat, über der Meßzeit aufgetragen. Die Integration beider Kurven ergibt, daß 85% des adsorbierten Toluols wieder abgegeben bzw. desorbiert wird.

[0051] Die Temperaturverläufe in den verschiedenen Stellen des Filters wurden während des Desorptionsvorganges durch aufgebrachte Temperatursensoren aufgezeichnet. Fig. 5 zeigt dabei die Positionen auf der Abströmseite in der Mitte 2 und außen 3 und auf der Anströmseite in der Mitte 4 und außen 5. Die Kontaktflächen für die elektrischen Anschlüsse sind durch die Kontaktelemente 6 wiedergegeben. [0052] Fig. 6 zeigt die Temperaturverläufe in dem Filter während des Desorptionsvorgangs. Die Numerierung an den einzelnen Kurven entspricht den Bezugszeichen aus Fig. 5. Die senkrechte, durchgezogene Linie markiert den Zeitpunkt, an dem die Energieversorgung abgeschaltet wurde. Es ist der Zeitpunkt, an dem auf der Abströmseite an der Außenposition 3 eine Temperatur von 190°C erreicht wird. In der mittleren und damit heißesten Position liegt zu diesem Zeitpunkt eine Temperatur von 230°C an. Der Aufheizprozeß setzt in der Anströmseite sofort aus, wobei der Weitertransport der Wärme bewirkt, daß die Temperaturen in der Mitte 2 der Abströmseite noch weiter bis zu 270°C und am Rand 3 bis auf 200°C ansteigen, bevor sie wieder abfallen. Durch diese Vorgehensweise wird gewährleistet, daß trotz der Wärmeverluste durch Wärmeleitung an den Kontaktseiten des Filters im gesamten Bereich der Abströmseite eine Temperatur von mindestens 200°C erreicht wird. Die Lufttemperatur hinter dem Filter erreicht bei diesem Vorgang maximal 120°C wie der Kurve 1 zu entnehmen ist.

[0053] In dem vorstehenden Ausführungsbeispiel wurde bei der Desorption eine Anströmgeschwindigkeit von

0,15 m/Sek. gewählt. Hierbei wurde eine Leistung von 35 W zur Aufheizung auf die 230°C in der Filtermitte bei Erreichen des Konzentrationsmaximums auf der Anströmseite gewählt. Diese Heizleistung kann reduziert werden, indem man die Anströmgeschwindigkeit weiter reduziert. Der Desorptionsvorgang dauert dann allerdings länger, da der Aufheizvorgang länger dauert.

[0054] In Fig. 7 sind die sich in der Mitte des Filters auf der Abströmseite einstellenden Temperaturen bei unterschiedlichen Anströmgeschwindigkeiten für zwei eingestellte Heizleistungen dargestellt. Man erkennt, daß bei einer Heizleistung von 9,8 W nur ohne Durchströmung die 200°C annähernd (195°C) erreicht werden. Mit zunehmender Durchströmung wird die Wärme zunehmend abgeführt, so daß sich jeweils niedrigere Temperaturen einstellen. Bei einer Heizleistung von 23 W wird die Temperatur von 200°C bei einer Anströmgeschwindigkeit von 0,2 m/Sek. noch erreicht. Die Zeitdauer hierfür liegt jedoch bei mehr als 5 Min.. Bei einer Durchströmgeschwindigkeit von 0,15 m/Sek. kann die Aufheizzeit auf unter 3 Min. reduziert werden.

[0055] Das Optimum für den Regenerationsprozeß für das aufgeführte Ausführungsbeispiel liegt in einem Bereich für die einzustellende Heizleistung zwischen 10 und 23 W und für die Durchströmgeschwindigkeit in einem Bereich zwischen 0,1 und 0,15 m/Sek. Die Mindestdurchströmgeschwindigkeit von 0,1 m/Sek. ist für den Abtransport der desorbierten Schadstoffe notwendig.

[0056] Es ist besonders vorteilhaft, wenn man die oben beschriebene Einstellung wählt, und den Desorptionsvorgang bei Abschalten der Spannung durch gleichzeitiges Hochregeln der Durchströmgeschwindigkeit auf 0,65 m/Sek. oder höher beendet. Dadurch werden die Schadstoffe nicht nur schneller abtransportiert, sondern der ohnehin wärmere Teil des Filters bekommt noch einmal einen Wärmepeak ab, bevor der Filter sich wieder abkühlt. Auch der Abkühlvorgang wird auf diese Art stark beschleunigt und dauert so weniger als eine Minute.

[0057] Hierdurch läßt sich vorteilhafterweise ein Desorptionsvorgang realisieren, der von der Zeitdauer innerhalb von 4 Min. durchführbar ist.

Patentansprüche

1. Aktivkohleformkörper, insbesondere in Wabenform und zur Verwendung als Adsorptionsfilter, erhältlich aus einer Mischung, die Aktivkohle, Wasser, Novolakpulver, Ton, Celluloseether, Flüssigstärke, Wachs, Polyacrylamid und Seife enthält, durch gründliches Mischen der Bestandteile, Extrudieren der Mischung zu einem monolithischen Formkörper und Zuschneiden desselben, Trocknen des Formkörpers und Pyrolyse desselben.
2. Aktivkohleformkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung
 - 30 bis 40 Gew.-% Aktivkohle
 - 23 bis 34 Gew.-% Wasser
 - 8 bis 14 Gew.-% Novolakpulver
 - 5 bis 50 Gew.-% Ton
 - 0,5 bis 5 Gew.-% Celluloseether
 - 5 bis 10 Gew.-% Flüssigstärke
 - 2 bis 8 Gew.-% Wachs
 - 0,2 bis 1,2 Gew.-% Polyacrylamid
 - 1,0 bis 2,5 Gew.-% Seife
 enthält.
3. Aktivkohleformkörper gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß 10 bis 50 Gew.-% der

Seife durch Graphit ersetzt sind.

4. Aktivkohleformkörper gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle von Aktivkohle und Novolakpulver ein sulfoniertes und zuvor mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol in der Mischung enthalten ist. 5

5. Aktivkohleformkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung ferner 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der in den vorangehenden Ansprüchen genannten Bestandteile, an Glasfasern zugegeben werden. 10

6. Aktivkohleformkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst die Aktivkohle mit dem Novolakpulver gemischt wird, anschließend Ton hinzugegeben und weiter gemischt wird, hierzu eine Mischung aus Wasser und Celluloseether gegeben und weiter gemischt wird und anschließend die Zugabe der restlichen Bestandteile unter weiterem Mischen erfolgt. 15

7. Aktivkohleformkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper in einem Umluftofen bei 50 bis 80°C oder mittels Mikrowellentechnik getrocknet wird. 20

8. Aktivkohleformkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse bei einer Temperatur im Bereich von 650°C bis 800 °C unter Stickstoffatmosphäre erfolgt. 25

9. Aktivkohleformkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Pyrolyse bis zum Erreichen der Endtemperatur mit einer Aufheizrate von 5 K/Min. erhöht wird und die Endtemperatur für 5 bis 30 Min. gehalten wird. 30

10. Aktivkohleformkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Pyrolyse eine Aktivierung erfolgt. 35

11. Aktivkohleformkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung bei einer Temperatur zwischen 700 und 950°C erfolgt, wobei der Aktivierungsatmosphäre 25 bis 35 Vol.-% Wasserdampf zudosiert sind. 40

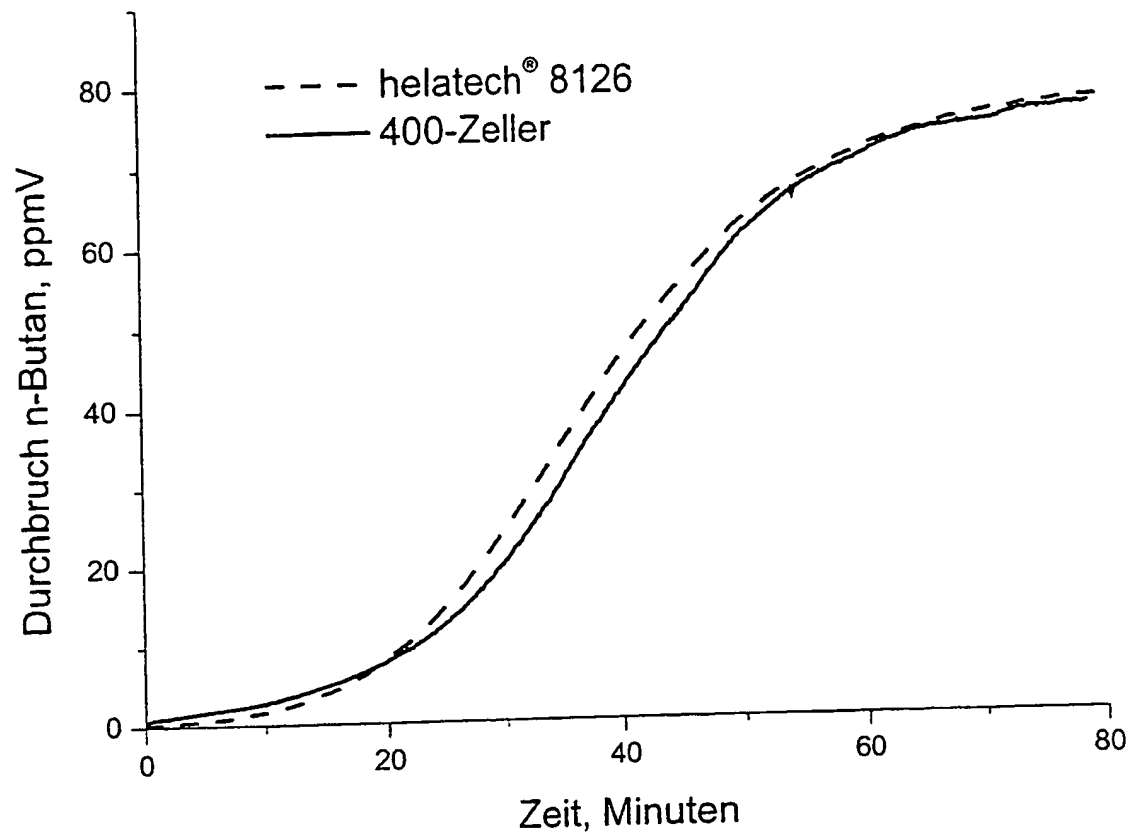
12. Aktivkohleformkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß an dem Aktivkohleformkörper elektrische Kontaktelemente beabstandet voneinander, insbesondere einander gegenüber angeordnet sind. 45

13. Verwendung eines Aktivkohleformkörpers gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche als Adsorptionsfilter. 50

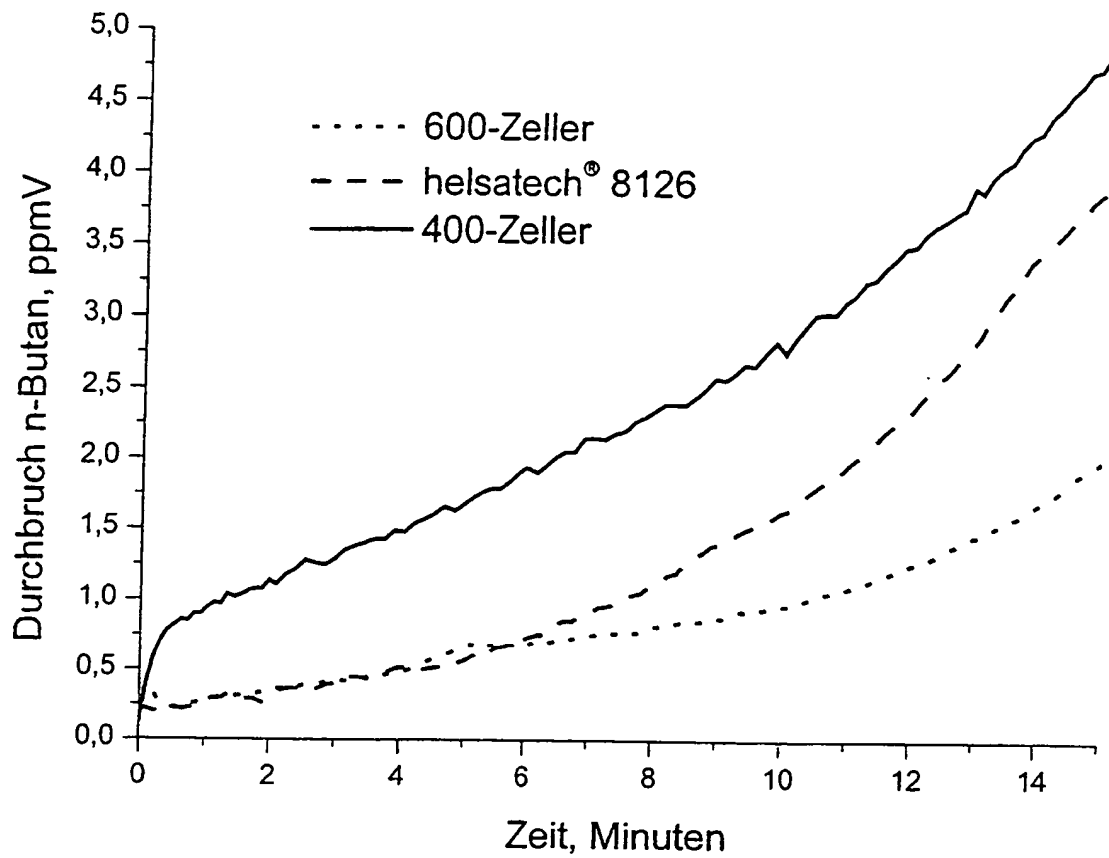
14. Verfahren zur Regeneration eines Adsorptionsfilters dadurch gekennzeichnet, daß der Adsorptionsfilter mit einer Heizleistung von 10 bis 35 W, insbesondere 10 bis 23 W beaufschlagt wird und der Desorptionsluftstrom auf 0,1 bis 0,65 m/Sek. eingestellt wird. 55

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß bei Beginn der Regeneration die Heizleistung auf einen Bereich zwischen 10 und 23 W und die Durchströmgeschwindigkeit auf einen Wert zwischen 0,1 und 0,2 m/Sek., insbesondere 0,15 m/Sek., eingestellt wird, wobei der Desorptionsluftstrom nach Beendigung des Aufheizens auf einen Wert 0,65 m/Sek. eingestellt wird. 60

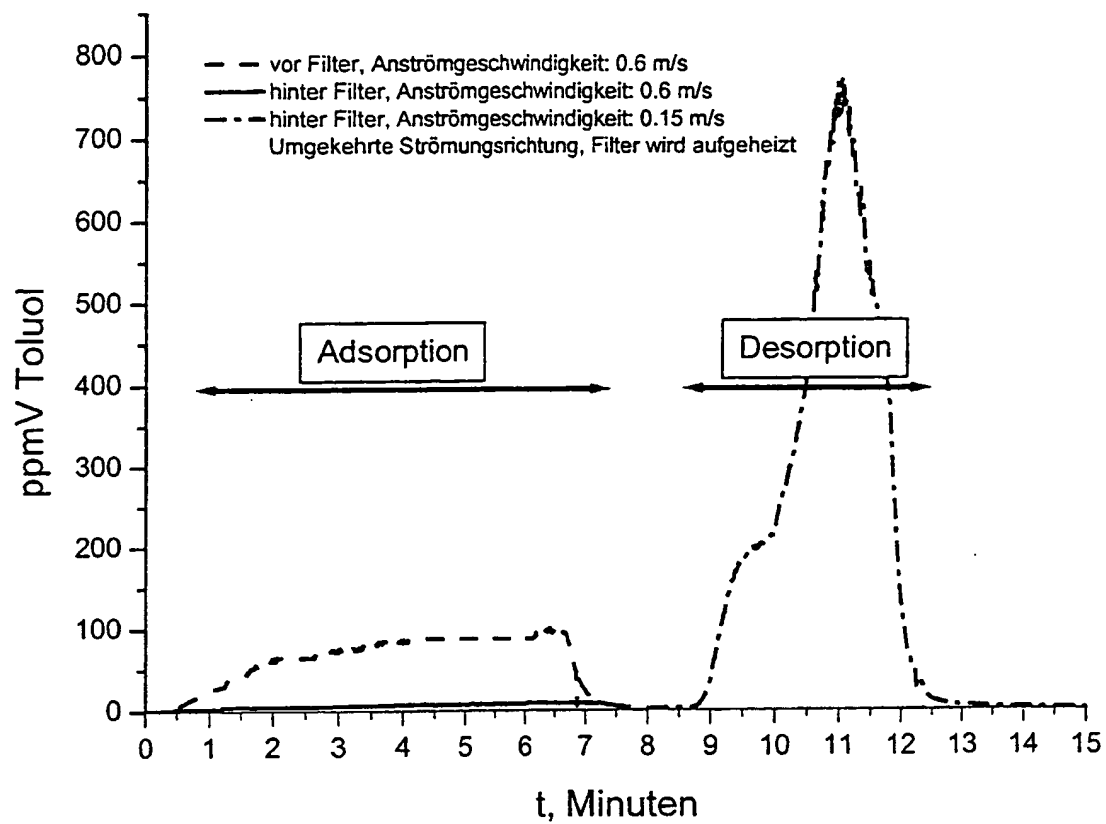
16. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15 zur Regeneration eines Aktivkohleformkörpers gemäß Anspruch 12. 65



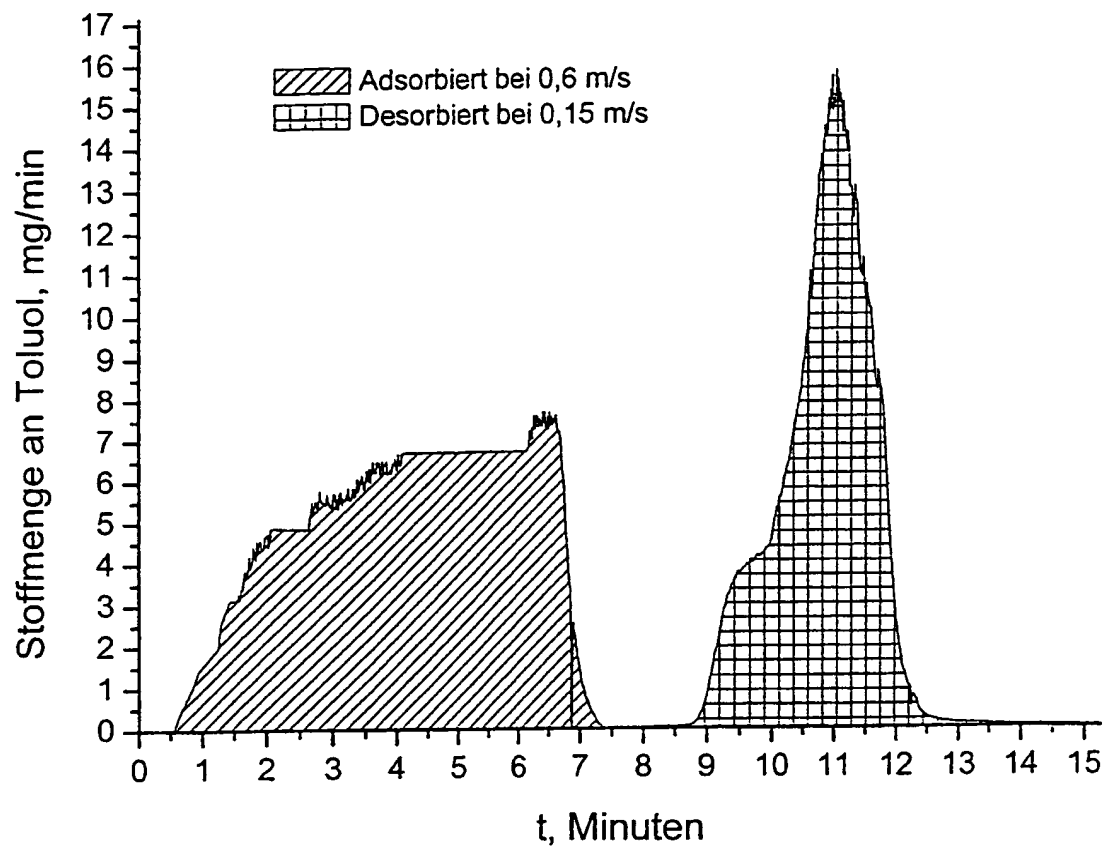
FIGUR 1



FIGUR 2

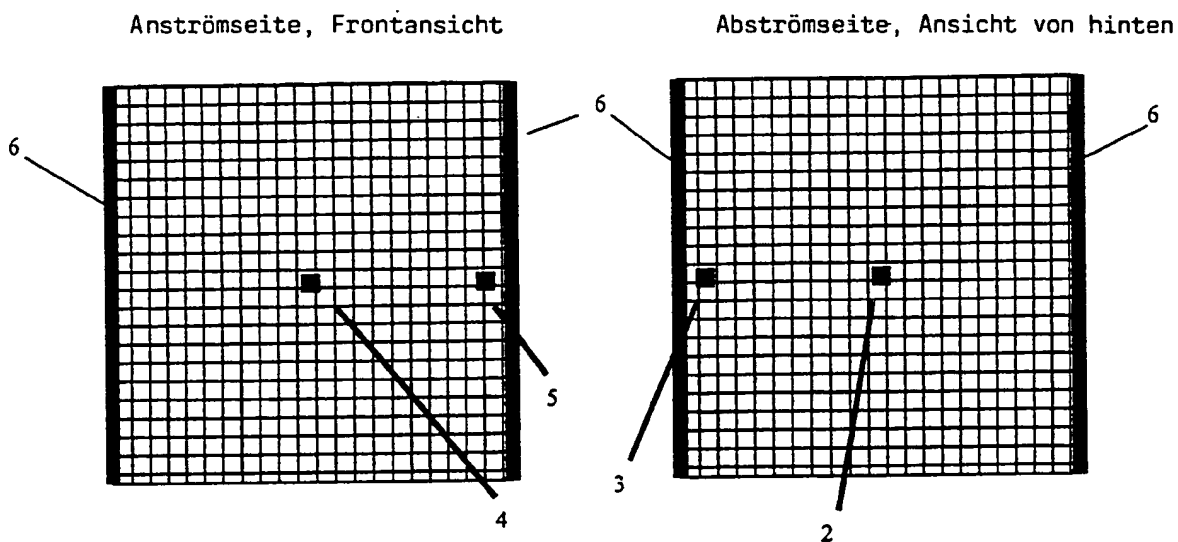


FIGUR 3

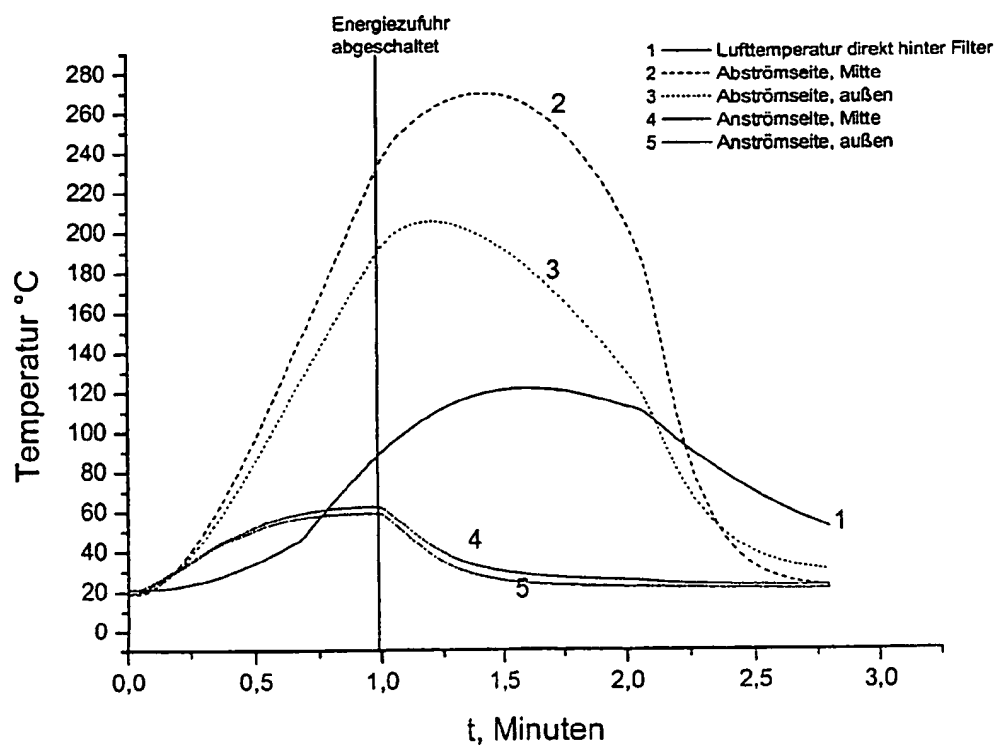


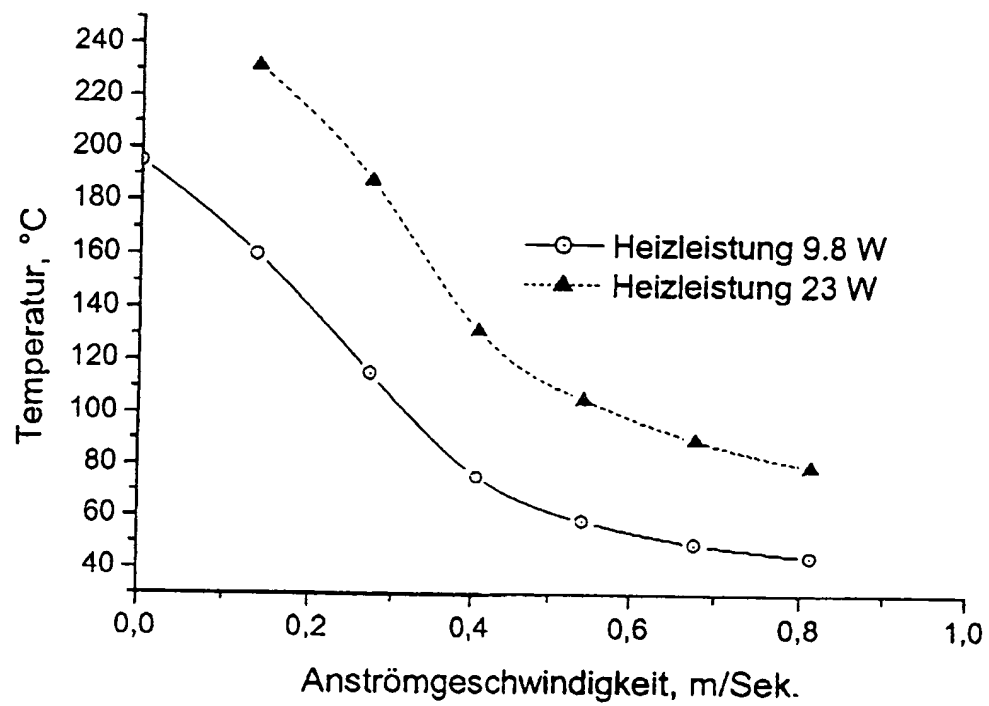
FIGUR 4

FIGUR 5



FIGUR 6





FIGUR 7